

# SID



سرویس های ویژه



سرویس ترجمه تخصصی



کارگاه های آموزشی



بلاگ مرکز اطلاعات علمی



سامانه ویراستاری STES



فیلم های آموزشی

## کارگاه های آموزشی مرکز اطلاعات علمی



مقاله نویسی علوم انسانی  
تربیه آموزشی

مقاله نویسی علوم انسانی



اصول تنظیم قراردادها  
دوره آموزشی

اصول تنظیم قراردادها



آموزش مهارت های کاربردی در تدوین و چاپ مقاله  
تربیه آموزشی

آموزش مهارت های کاربردی در تدوین و چاپ مقاله



# بیست و سومین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران



دانشگاه اصفهان

## 23<sup>rd</sup> Symposium of Crystallography & Mineralogy of Iran

۷ و ۸ بهمن ماه ۱۳۹۴ دانشگاه اصفهان

### سنتز، شناسایی و تعیین ساختار کمپلکس کادمیوم با لیگاند شیف باز هیدرازونی

علی اکبر خاندان<sup>۱\*</sup>، ناهیده شیخی زاده میزان<sup>۱</sup>، زینب میرزایی کالار<sup>۱</sup>

۱ - گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز mirzaei.zeynab@yahoo.com

#### چکیده

در این کار پژوهشی کمپلکس کادمیوم (II) با استفاده از لیگاند شیف باز سنتز شد. کمپلکس سنتز شده با استفاده از تکنیک های FT-IR، آنالیز عنصری (CHN)، طیف سنجی جذب الکترونی، کریستالوگرافی اشعه ایکس و PXRD مورد بررسی و شناسایی قرار گرفت. بررسی ساختار کریستالی کمپلکس نشان داد که لیگاند بصورت تک دندان از طریق اتم نیتروژن پیریدینی به فلز مرکزی کئوردینه شده است محیط کئوردیناسیون اطراف اتم مرکزی بصورت هشت وجهی انحراف یافته میباشد. گروههای تیوسیانات بصورت پل بین مراکز فلزی قرار گرفته و ایجاد پلیمر زنجیری یک بعدی در امتداد محور C کریستال نموده اند.

واژه‌های کلیدی: ساختار کریستالی، پلیمر زنجیری، شیف باز، آسیل هیدرازون

### Synthesis , characterization and X-ray crystal structure of complex of Cd(II) complex with schiff base hydrazone ligand

#### Abstract

In the present work, complex of Cd (II) were synthesized with schiff base ligand. This complex characterized by FT-IR, UV-visible spectroscopy, elemental analysis, single crystal X-ray crystallography and PXRD. In these complexes the organic ligand H<sub>2</sub>L acts as monodentate ligand and coordinated to the metal centre by para nitrogen of pyridine ring. The coordination site around Cd is distorted octahedral configuration. In complex Cd atoms are linked by thiocyanate (SCN)<sup>-</sup> bridges.

**Keywords:** Cd (II) complex, thiocyanate , crystal structure.



# بیست و سومین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران



دانشگاه دامغان

## 23<sup>rd</sup> Symposium of Crystallography & Mineralogy of Iran

۷ و ۸ بهمن ماه ۱۳۹۴ دانشگاه دامغان

### مقدمه

در دو دهه اخیر، شیف بازها به عنوان لیگاندهای کی‌لیت‌کننده، یک نقش کلیدی را در شیمی کئوردیناسیون فلزات واسطه و همچنین فلزات گروه اصلی، ایفا کرده‌اند [Latif et.al, 2007, Meghdadi et.al, 2010]. این لیگاندها می‌توانند به راحتی، کمپلکس‌های پایداری را با اغلب یونهای فلزات واسطه ایجاد کنند [Mohamed and et.al, 2010]. این لیگاندها اغلب از مسیرهای سنتزی مستقیم با بازده خوب و درجه خلوص بالا حاصل می‌شوند [Nayak et.al, 2010]. علت اینکه این لیگاندها بیشتر از سایر لیگاندها مورد توجه شیمی کئوردیناسیون می‌باشند به خواص الکترونی و حلالیت مناسب آنها در حلالهای رایج، دسترسی ساده برای تهیه آنها و تنوع ساختاری گسترده این ترکیبات مربوط می‌شود [Bhargavi et.al, 2009]. کمپلکس‌های فلزات واسطه با لیگاندهای شیف باز دهنده اکسیژن و نیتروژن به خاطر توانایی شان در داشتن پیکربندی‌های متنوع، از تغییر پذیر بودن لحاظ ساختاری، و حساسیت آنها به محیط‌های مولکولی از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند [Nayak et.al, 2010]. کمپلکس‌های فلزی حاصل از لیگاندهای شیف بازی که دارای هر دو نوع اتم‌های دهنده سخت مثل اکسیژن و نیتروژن و اتمهای نرم چون سولفور در ساختارشان هستند، اغلب خواص فیزیکی و شیمیایی جالبی نشان می‌دهند

[Li et al, 2007, Mohamed et.al, 2010]. همچنین سنتز و استفاده از شیف بازهای نامتقارن به عنوان کاتالیزگر برای انواع واکنشها بیش از قبل مورد توجه قرار گرفته است [Meghdadi et.al, 2010]. ترکیب نامتقارن اجازه می‌دهد که هم خواص الکترونی و هم اثرات فضایی بطور همزمان تنظیم شوند و بطور کلی عملکرد شیف باز را حداکثر می‌کند. در کمپلکس‌های شیف باز نامتقارن، فلز محیط شیمیایی مشابه با متالوپورفین را تجربه می‌کند و لذا می‌توان از لیگاندهای شیف باز نامتقارن در مطالعه الگویی برای بررسی رفتار پورفیرینها، استفاده کرد [Li et.al, 2003]. بسیاری از گروه‌های تحقیقاتی تلاش خود را بر سنتز و مطالعه لیگاندهای شیف باز نامتقارن و کمپلکس‌های فلزی آنها متمرکز کرده‌اند. بیشتر این لیگاندها با تراکم مرحله به مرحله دی‌آمین مناسب با دو ترکیب کربونیل متفاوت حاصل می‌شوند. این ترکیبات ممکن است به عنوان کاتالیزگر برای بسیاری از تبدیلهای آلی و همچنین برای طراحی حسگرها بکار روند [Meghdadi et.al, 2010]. شیف بازها می‌توانند از طریق جفت‌الکترون نیتروژن به فلزات واسطه کئوردینه شوند. شیف بازها توجه شیمیدانان آلی را به خود جلب کرده‌اند چرا که



# بیست و سومین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران



دانشگاه دامغان

## 23<sup>rd</sup> Symposium of Crystallography & Mineralogy of Iran

۷ و ۸ بهمن ماه ۱۳۹۴ دانشگاه دامغان

دارای فعالیت های بیولوژیکی مهمی چون: ضد سرطان [Popp, 1961]، ضد توموری [Kong et.al, 2012]، ضد التهاب [Hadjipavlou and Geronikaki, 1996]، ضد میکروبی [Wadher et.al, 2009]، ضد باکتریایی

[Venugopala and Jayashree, 2008]، ضد سل [Solak and Rollas, 2006]، ضد تشنج و ... میباشند. توسعه ی شیمی بیوارگانیک علاقه مندی در کمپلکس های شیف بازها را افزایش داده است چرا که بسیاری از این کمپلکس ها به عنوان مدلهایی برای گونه های مهم بیولوژیکی استفاده میشود. زنجیر متصل به اتم نیتروژن، شیف باز را یک ایمین پایدار می کند. مانند آلدهید ها، کتون ها نیز می توانند در واکنش تراکمی با آمین ها شرکت کرده و ترکیبات ایمینی با فرمول عمومی  $R_1R_2C=N-R_3$  را تشکیل دهند. البته لیگاندهای شیف باز، از واکنش تراکمی آلدهید با آمین نسبت به واکنش تراکمی کتون با آمین، راحت تر تشکیل می شوند. اگر در ترکیب ایمینی بر روی نیتروژن یک اتم هیدروژن باشد.

هیدرازون ها گروه خاصی از ترکیبات در خانواده ی شیف بازها هستند که به وسیله ی حضور  $-NH-N=CH-$  در ساختارشان شناخته میشوند. پیوند دو اتم نیتروژن (N-N) آنها را از ایمین ها، اکسیم ها و ... جدا میکند. آسیل هیدرازون ها یک سایت اضافی دیگر مثل گروه  $C=O$  در ساختارشان دارند که تعیین کننده ی تنوع و انعطاف پذیری در این ترکیبات میباشد. هیدرازونها دارای فعالیت هایی چون ضد میکروبی، ضد تشنج، ضد درد، ضد التهاب، ضد پلاکتی و فعالیت های ضد توموری دارند. شیف باز های هیدرازونی آرویل یا هتروآرویل<sup>۱</sup> در مقایسه با شیف باز های هیدرازونی ساده ، دارای محل های دهنده بیشتری می باشند که خود باعث ایجاد گستره ای از ویژگی ها و خواص در این مواد می باشد. مطالعه بر روی لیگاند هایی مانند هیدرازون ها به دلیل توانایی تغییر نوع کئوردیناسیون ، تمایل به ایجاد محصولات دارای شیمی فضایی<sup>۲</sup> و دستیابی به اعداد کئوردیناسیون بالا، توانایی کئوردینه شدن به صورت لیگاند خنثی یا لیگاند دپروتونه و همچنین انعطاف پذیری جهت کئوردیناسیون های مختلف ، افزایش چشمگیری یافته است. چندین کمپلکس فلزی از شیف بازها با لیگاند های دهنده اکسیژن و نیتروژن و همچنین دهنده اکسیژن و گوگرد ، سنتز گردیده و مورد بررسی قرار گرفتند.

<sup>1</sup>Aroylorheteroaroyl

<sup>2</sup>Stereochemistry





# بیست و سومین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران



دانشگاه دامغان

## 23<sup>rd</sup> Symposium of Crystallography & Mineralogy of Iran

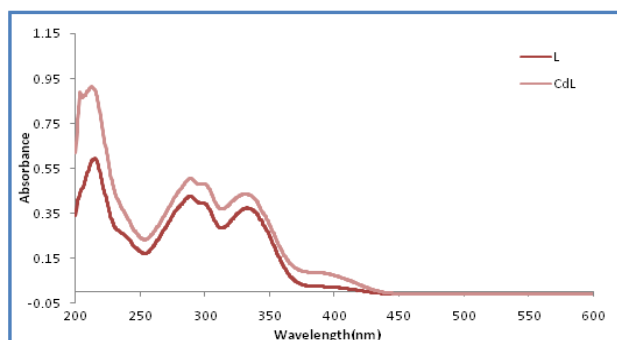
۷ و ۸ بهمن ماه ۱۳۹۴ دانشگاه دامغان

### بخش تجربی

این کمپلکس از واکنش بین لیگاند، آمونیوم تیوسیانات و کادمیوم نیترات در حلال متانول سنتز شد. بعد از گذشت چندین روز کزیستال‌های مناسب برای تعیین ساختار بدست آمدند.

### بحث و بررسی

بررسی طیف الکترونی این کمپلکس و مقایسه آن با طیف الکترونی لیگاند ( $H_2L$ ) (شکل ۱) نشان می‌دهد که کئوردینه شدن لیگاند ( $H_2L$ ) به فلز Cd تغییر جزئی در انرژی انتقالات ایجاد کرده و این می‌تواند احتمالا گویای این باشد که لیگاند از طریق اکسیژن فنولی، نیتروژن ایمینی و اکسیژن کتونی به فلز کئوردینه نشده اند و ساختار کریستالی نیز موید این مطلب است.



شکل (۱). طیف جذب الکترونی کمپلکس Cd و لیگاند آزاد در حلال متانول در ناحیه ی UV در غلظت  $1 \times 10^{-5}$

داده های کریستالوگرافی در جدول ۱ نشان می‌دهد که این ترکیب در گروه فضایی  $P2_1/n$  با  $Z=2$  در سیستم منوکلینیک متبلور شده است. وجود دو مولکول بجای چهار مولکول در سلول واحد دلالت بر این دارد که مولکول مرکز تقارن داشته و منطبق بر مرکز تقارن سلول واحد میباشد. در این ساختار، مرکز فلزی شش کئوردینه با آرایش هندسی هشت وجهی انحراف یافته میباشد. به هر کدام از یونهای  $Cd^{2+}$  دو لیگاند  $H_2L$  از طریق نیتروژن های حلقه های پیریدینی و چهار گروه تیوسیانات (دو تا از طریق نیتروژن و دو تای آنها از طریق گوگرد) کئوردینه شده اند. نمایش ORTEP کمپلکس در (شکل ۲) و نمایش زنجیرهای موازی کریستال در (شکل ۳) آورده شده است.



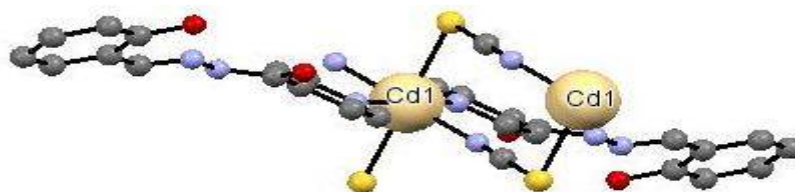
# بیست و سومین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران



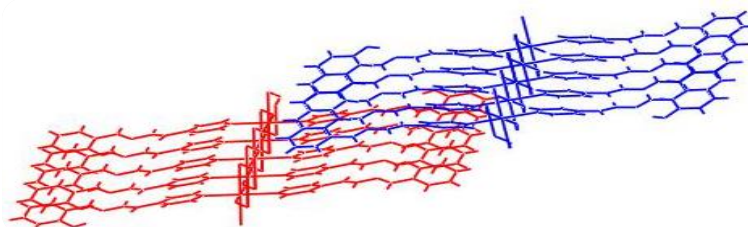
دانشگاه دامغان

23<sup>rd</sup> Symposium of Crystallography & Mineralogy of Iran

۷ و ۸ بهمن ماه ۱۳۹۴ دانشگاه دامغان



شکل ۲. نمایش ORTEP کمپلکس Cd



شکل ۳. نمایش زنجیره‌های موازی در کریستال Cd در امتداد محور a

Formula	C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> CdI <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>
Crystal system	Monoclinic
T(K)	130.0(1)
Space group	P 2 <sub>1</sub> /n
a (Å)	5.67280(10)
b (Å)	34.1557(8)
c (Å)	7.2025(2)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	92.837(2)
$\gamma$ (°)	90
Volume(Å) <sup>3</sup>	1393.83(6)
Z	2
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	8.117
D <sub>cal</sub> (Mg/m) <sup>3</sup>	1.694



# بیست و سومین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران



دانشگاه اصفهان

23<sup>rd</sup> Symposium of Crystallography & Mineralogy of Iran

۷ و ۸ بهمن ماه ۱۳۹۴ دانشگاه اصفهان

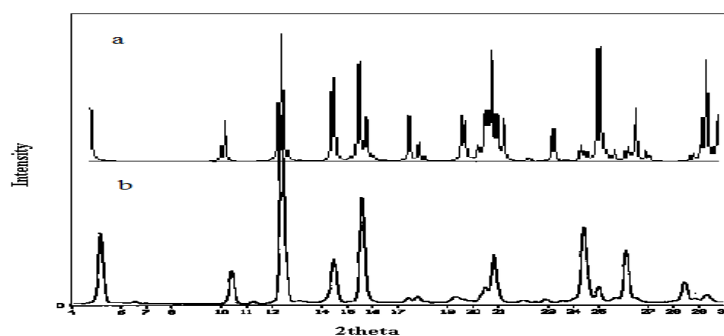
F(000)

716

جدول ۱. نتایج و داده های کریستالوگرافی کمپلکس Cd

مقایسه ی طیف PXRD نمونه ی انبوه ترکیب Cd با طیف PXRD شبیه سازی شده (Simulation) با استفاده از داده

های کریستالوگرافی (شکل ۴) حاکی از تک فاز بودن محصول و نشان از تشکیل یک نوع پلیمر دارد.



شکل ۴. طیف های PXRD کمپلکس Cd: (a) طیف شبیه سازی شده ی کمپلکس و (b) طیف تجربی کمپلکس



# بیست و سومین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران



دانشگاه تبریز

## 23<sup>rd</sup> Symposium of Crystallography & Mineralogy of Iran

۷ و ۸ بهمن ماه ۱۳۹۴ دانشگاه دامغان

### نتیجه گیری

نتایج حاصل از طیف FT-IR و ساختار کریستالی کمپلکس کادمیوم، کنوردینه شدن لیگند از طریق اتم های نیتروژن

حلقه ی پیریدینی به فلز مرکزی را تایید می نماید.

### تشکر و قدردانی

از دانشگاه تبریز به خاطر حمایت مالی و اساتید شیمی معدنی سپاسگزاریم.

### مراجع

- Abdel-Latif, S.A., Hassib, H.B., Issa, Y.M. 2007. Studies on some salicylaldehyde Schiff base derivatives and their complexes with Cr(III), Mn(II), Fe(III), Ni(II) and Cu(II). *Spectrochim.Acta.* 67: 950-957.
- Bhargavi, G., Rajasekharan, M.V., Costes, J.P., Tuchagues, J.P. 2009. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of dimeric Mn<sup>III</sup> Schiff base complexes including pseudohalide ligands: Ferromagnetic interactions through phenoxo bridges and single molecule magnetism. *Polyhedron*. 28: 1253-1260.
- Hadjipavlou-litina, D.J., Geronikaki, A.A. 1996. *Drug Des. Discov.*, 15, 199.
- Kong, D., Zhang, X., Zhu, Q., Xie, J., Zhou, X., *Zhongguo Yaowu Huaxue Zazhi*, 2012. Natural Acid Catalyzed Synthesis of Schiff Base under Solvent-free Condition: As a Green Approach *Archives of Applied Science Research* 4: 1074-1078.
- Lee, P., Yang, C., Fan, D., Vittal, J.J., Ranford, J.D. 2003. Synthesis, characterization and physicochemical properties of copper<sup>(II)</sup> complexes containing salicylaldehydesemicarbazone. *Polyhedron*. 22: 2781-2786.
- Li, W., Li, Z., Lia, L., Liao, D., Jiang, Z. 2007. A one-dimensional azido-bridged manganese<sup>(III)</sup> complex with bidentate Schiff base : Crystal structure and magnetic properties., *J. Solid State Chem.* 180: 2973-2977.
- Meghdadi, S., Amirnasr, M. Mereiter, K., Molaee, H., Amiri, A., Ghodsi, V. 2010. Synthesis, characterization and electrochemistry of carboxamidoCo(III) complexes: The crystal structure of [Co<sup>III</sup>(Mebpb)(N-MeIm)<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>OH, *norganica. Chimica.Acta.* 363: 1587-1592.
- Mohamed, G.G., Omar, M.M., Ibrahim, A.A. 2010. Preparation, characterization and biological activity of novel metal-NNNN donor Schiff base complexes. *Spectrochimica.Acta.* 75: 678-685.
- Mohamed, G. G., Zayed, M.A. Abdallah, S.M. 2010. Metal complexes of a novel Schiff base derived from sulphametrole and varelaldehyde. Synthesis, spectral, *thermal characterization and biological activity.* *J. Mol. Struct.* 979: 62-71.
- Nayak, S., Gamez, P.P., Kozlevcar, B., Pevec, A.A., Roubeau, O., Dehnen, S. 2010. Coordination compounds from the planar tridentate Schiff-base ligand 2-methoxy-6-((quinolin-8-ylimino)methyl)phenol (mqmpH) with several transition metal ions: Use of [Fe<sup>III</sup>(mqmp)(CH<sub>3</sub>OH)Cl<sub>2</sub>] in the catalytic oxidation of alkanes and alkenes. *Polyhedron*. 29: 2291-2296.
- Popp, F.D. 1961. Synthesis of Potential Anticancer Agents. II. Some Schiff Bases. *J. Org. Chem.* 26: 1566-1568.
- Solak, N., Rollas, S. 2006. Synthesis and antituberculosis activity of 2-(aryl/alkylamino)-5-(4-aminophenyl)-1,3,4-thiadiazoles and their Schiff bases. *xii*: 173-181.
- Venugopala, K.N., Jayashree, V.A. 2008. Microwave-Induced Synthesis of Schiff Bases of Amino-thiazolyl Bromocoumarins as Antibacterials. *Indian J. Pharm. Sci.* 70, 88-91.





# بیست و سومین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران



دانشگاه دامغان

## 23<sup>rd</sup> Symposium of Crystallography & Mineralogy of Iran

۷ و ۸ بهمن ماه ۱۳۹۴ دانشگاه دامغان

-Wadher, S.J., Puranik, M.P., Karande, N.A., Yeole, P.G. 2009. Synthesis and Biological Evaluation of Schiff base of Dapsone and their derivative as Antimicrobial agents. Int. J. Pharm. Tech. Res. 1: 22-33.

# SID



سرویس های ویژه



سرویس ترجمه تخصصی



کارگاه های آموزشی



بلاگ مرکز اطلاعات علمی



سامانه ویراستاری STES



فیلم های آموزشی

## کارگاه های آموزشی مرکز اطلاعات علمی



مقاله نویسی علوم انسانی



اصول تنظیم قراردادها



آموزش مهارت های کاربردی در تدوین و چاپ مقاله